



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 22 741 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
B 32 B 27/40
B 32 B 31/30
C 08 J 5/12
B 29 C 47/30

②1 Aktenzeichen: P 40 22 741.3
②2 Anmeldetag: 18. 7. 90
④3 Offenlegungstag: 23. 1. 92

DE 40 22 741 A 1

// C08J 5/18, C08L 75:06, 75:08, C08J 5/12 (C08L 75/04, 25:12, 51:06, 55:02, 67:02, 69:00, 77:00) C08G 18/42, 18/48, 18/66, B29C 51/08, 51/42, B29K 75:00, B29L 31:30, B60R 13/02, 7/00, B60K 37/00, B63B 29/02, B64D 11/00

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Zeitler, Gerhard, Dr., 6717 Heßheim, DE; Lehr,
Gerhard, 6721 Schwegenheim, DE; Lausberg,
Dietrich, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

⑤4 Mehrschichtige Polyurethanfolien und ihre Verwendung zur Herstellung von Deckschichten

⑤7 Gegenstand der Erfindung sind mehrschichtige, vorzugsweise zweischichtige Polyurethanfolien, wobei mindestens zwei Schichten des Verbunds aus thermoplastischen Polyurethanen mit einer unterschiedlichen Shore-Härte bestehen. Zweckmäßigerweise besitzen mindestens eine TPU-Schicht eine Shore-A-Härte von 60 bis 98 und mindestens eine andere TPU-Schicht eine Shore-D-Härte von 50 bis 74. Die mehrschichtigen Polyurethanfolien finden Verwendung zur Herstellung von Deckschichten, sogenannten Formhäuten, durch thermische Verformung.

DE 40 22 741 A 1

Erfindungsgegenstand sind mehrschichtige, vorzugsweise zweischichtige Polyurethanfolien, die aus mindestens zwei Schichten aus thermoplastischem Polyurethan bestehen, das eine unterschiedliche Shore-Härte besitzt.

Folien aus thermoplastischen Kunststoffen, wie z. B. thermoplastischen Polyurethanen, im folgenden auch abgekürzt TPU genannt, sind bekannt. Derartige Kunststoffe können z. B. mit IR-Strahlen erwärmt und mit Hilfe eines geeigneten Formwerkzeuges in eine bestimmte Form gebracht werden.

Als Deckschichten oder sogenannte Formhäute für Armaturentafeln von Automobilen haben sich Folien aus Weich-PVC oder Mischungen aus Weich-PVC und ABS als sehr geeignet erwiesen. Da Folien aus diesen Materialien sehr günstige mechanische Eigenschaftswerte besitzen, haben auch Verfahren zu ihrer Verformung, d. h. zur Herstellung von Formhäuten, einen hohen technischen Standard erreicht.

Weich-PVC oder Weich-PVC enthaltende Materialien zeigen jedoch auch Nachteile. Nachteilig ist beispielsweise das Ausschwitzen des Weichmachers oder anderer leicht flüchtiger Bestandteile und ihr Niederschlagen in Kraftfahrzeugen vorwiegend an Front- und Heckscheiben, der sogenannte Foggingeffekt. Schwierigkeiten bereitet auch die Entsorgung dieser chlorhaltigen Kunststoffe.

Bekannt ist ferner die Verwendung von dekorativen Kunststoff-Folien im Kraftfahrzeug-Innenraum (R. Pfriender, Kunststoffe 76 (1986) 10, S. 960ff), wobei die Kunststoff-Formteile mit Folien beschichtet oder die Folien oder Formhäute mit Schaumstoffen, vorzugsweise Polyurethan (PU)-Schaumstoff, hinschäumt werden.

Nachteilig an Formkörpern aus mit PU-Schaumstoffen hinschäumten PVC-Folien ist die gegenseitige negative Beeinflussung der PVC-Folie und PU-Hinschäumung. So diffundieren Bestandteile, wie z. B. Katalysatoren, Stabilisatoren u. a. aus dem PU-Schaumstoff in die Dekorfolie und umgekehrt erfolgt eine Weichmachermigration von der PVC-Folie in den PU-Schaumstoff. Durch diese Migrationsprozesse werden die Formkörper, z. B. durch Schwindungen oder Versprödungen, mechanisch geschädigt und verändern durch Verfärbung und Fleckenbildung ihr Aussehen (Kunststofftechnik, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1987, "Kunststoffe als Problemlöser im Automobilbau", Seiten 141ff).

Die Herstellung von PU-Folien durch Gießen aus flüssigen PU-Formulierungen oder durch Extrusion von TPU ist ebenfalls bekannt und wird z. B. beschrieben im Kunststoff-Handbuch "Polyurethane", Band 7, 2. Auflage, Seite 469 (herausgegeben von Dr. G. Oertel; Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983).

TPU können durch geeignete Wahl der Aufbaukomponenten, insbesondere der organischen Diisocyanate, Polyhydroxylverbindungen und Kettenverlängerungsmittel, und ihren Einsatzmengen in einem weiten Steifigkeitsbereich hergestellt werden. Da die Produkte sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Elastizität besitzen und auch bei Dauerbeanspruchung eine nur geringe Verschleißneigung zeigen, konnte erwogen werden, TPU als Ersatz für PVC oder PVC haltige Materialien in Betracht zu ziehen.

Zur Herstellung von großflächigen Deckschichten für Armaturenbrett- oder Türseitenverkleidungen, Knie-

polster, Säulen, Konsolen u. a. im Automobilbau wird heute fast ausschließlich das Vakuumtiefziehverfahren angewendet. Geeignete Folien, vorzugsweise PVC- oder ABS/PVC-Folien, werden durch IR-Strahler auf 170 bis 180°C vorgeheizt und in vollautomatisch arbeitenden Anlagen oder bei schwierigen Konturen bzw. geringen Stückzahlen von Hand über Epoxidharz- oder Aluminiumwerkzeuge vakuumverformt. Nach kurzer Kühlzeit wird die geformte Deckschicht oder Formhaut vom Werkzeug getrennt und für den Zeitpunkt der Ausschäumung bereitgehalten.

Wesentlich für diese Art der Verformung unter Erwärmung ist eine ausreichend hohe Temperatur, um genügend kristalline Anteile des Folienmaterials aufzuschmelzen. Die Verformung muß im thermoplastischen Zustand ablaufen, da andernfalls Spannungen in das Material eingebracht werden. Der Verformungsbereich wird nach höheren Temperaturen begrenzt durch die mechanische Festigkeit des Folienmaterials, wobei die Folie auch noch im erwärmten Zustand handbar sein muß. Dies führt zu einem für die Verformung der einzelnen Folienmaterialien spezifischen Temperaturbereich, der zur Gewährung einer hohen Verarbeitungssicherheit möglich breit sein sollte.

Diese Anforderungen werden von ABS-PVC-Folien erfüllt. Im Gegensatz hierzu können Folien aus TPU mit gleicher Shore-Härte wie ABS-Folien nur innerhalb eines sehr engen Temperaturbereichs verformt werden, so daß ein technisches Verfahren zum Thermoformen von TPU-Folien bislang nicht realisiert wurde.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, TPU-Folien nach einem kostengünstigen Verfahren herzustellen, die mit PU-Schaumstoff-Systemen problemlos hinschäumt werden können, ohne daß eine sich nachteilig auswirkende Wechselwirkung zwischen Deckfolie oder Formhaut und PU-Schaumstoff eintritt. Die TPU-Folie sollte über einen relativ breiten Temperaturbereich thermisch verformbar sein, so daß eine hohe Verarbeitungssicherheit gewährleistet wird. Die erhaltenen Formkörper sollten temperaturbeständig sein und zweckmäßigerweise auch eine hohe Lichtbeständigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise mit einer mehrschichtigen TPU-Folie gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine mehrschichtige, vorzugsweise zweischichtige Polyurethanfolie, die dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens zwei Schichten des Verbunds aus thermoplastischen Polyurethanen mit einer unterschiedlichen Shore-Härte bestehen.

Während TPU-Folien, die aus einem TPU mit einer Shore-A-Härte von 85 bis 90 bestehen lediglich in einem für technische Anlagen zu engen Temperaturbereich von 170 bis 175°C durch Thermoformen verarbeitet werden können, zeichnen sich die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethanfolien, die aus mindestens zwei unterschiedlichen TPU hergestellt werden, durch eine größere Verarbeitungssicherheit aus, da diese innerhalb eines Temperaturbereichs von ungefähr 160 bis 190°C thermisch verformbar sind. Durch eine geeignete Auswahl der TPU kann ferner die Steifigkeit der erfindungsgemäßen TPU-Folie in vorteilhafter, einfacher Weise den Verwendungserfordernissen angepaßt werden.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen TPU-Folien, die üblicherweise aus 2 bis 4 Schichten, vorzugsweise 2 bis 3 Schichten und insbesondere 2 Schichten aufgebaut sind, besitzen vorteilhafterweise mindestens eine

Schicht der Folie aus einem TPU mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98, vorzugsweise von 80 bis 95 und mindestens eine Schicht der Folie aus einem TPU mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74, vorzugsweise von 54 bis 64. Beispielsweise bestehen bei einer dreischichtigen Folie die beiden Deckschichten zweckmäßigerweise aus einem weicheren TPU und die Mittelschicht aus einem härteren TPU und bei den insbesondere bevorzugten zweischichtigen TPU-Folien die Ober- oder Dekorschicht aus einem weicheren TPU mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98 und die Unterschicht aus einem härteren TPU mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74.

Bei den erfindungsgemäßen mehrschichtigen, vorzugsweise zweischichtigen Polyurethanfolien hat es sich ferner als vorteilhaft erwiesen, wenn mindestens eine Schicht der Folie aus einem TPU auf Polyether-polyolbasis und mindestens eine Schicht der Folie aus einem TPU auf Polyester-polyolbasis bestehen. Bei zweischichtigen Polyurethanfolien haben sich in der Technik besonders solche bewährt und finden daher vorzugsweise Verwendung, bei denen die Ober- oder Dekorschicht aus einem TPU auf Polyether-polyolbasis mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98 und die Unterschicht aus einem TPU auf Polyester-polyolbasis mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74 bestehen.

Die zur Herstellung der mehrschichtigen TPU-Folie geeigneten TPU unterschiedlicher Härte werden vorzugsweise hergestellt durch Umsetzung von

- a) organischen Polyisocyanaten, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten und insbesondere 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, mit
- b) im wesentlichen linearen Polyhydroxylverbindungen, beispielsweise Polyether-polyolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 4800, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigem Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 800 bis 3200 oder Polyester-polyolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 4000, vorzugsweise Polyalkylen-glykol-polyadipaten mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest und Molekulargewichten von 800 bis 3000, und
- c) Kettenverlängerungsmitteln, vorzugsweise Alkandiol- und/oder Dialkylenglykolen mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest oder 4 bis 12 C-Atomen im Dialkylenrest, insbesondere 1,4-Butandiol in Gegenwart von
- d) Katalysatoren und gegebenenfalls
- e) Hilfsmitteln und/oder
- f) Zusatzstoffen

bei erhöhten Temperaturen.

Zu den vorgenannten, bevorzugt verwendeten und anderen geeigneten Aufbaukomponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls (e) und/oder (f) ist folgendes auszuführen:

- a) als organische Diisocyanate (a) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten aliphatischen Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat

sowie die entsprechenden Isomerengemische 4,4'-2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-1,2, Gemische aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diisocyanato-diphenylethan-1,2, vorteilhafterweise solche mit einem 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-1,2-Gehalt von mindestens 95 Gew.% und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.% und insbesondere im wesentlichen reines 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 600 bis 4800 eignen sich vorzugsweise Polyether-polyole und insbesondere Polyester-polyole. In Betracht kommen jedoch auch andere hydroxylgruppenhaltige Polymere mit Ether- oder Estergruppen als Brückenglieder, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z. B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d. h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyether-polyole können nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie Natrium- oder Kaliummetholat, Natrium- oder Kaliumetholat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls das 2 bis 3, vorzugsweise 2 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind bevorzugt beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid und insbesondere bevorzugt Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure und/oder Glutarsäure, Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Alkylalkanolamine, N-Alkyldialkanolamine, wie z. B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und vorzugsweise zweiwertige, gegebenenfalls Etherbrücken gebunden enthaltende Alkohole, wie z. B. Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Diethylenglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Dipropylenglykol, 2-Methylpentandiol-1,5 und 2-Ethyl-butandiol-1,4. Die Startermoleküle können einzeln oder als Gemische eingesetzt

werden.

Vorzugsweise verwendet werden Polyether-polyole aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, in denen mehr als 50%, vorzugsweise 60 bis 80% der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist. Derartige Polyether-polyole können erhalten werden, indem man z. B. an das Startermolekül zunächst das 1,2-Propylenoxid und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte 1,2-Propylenoxid im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte 1,2-Propylenoxid und dann den Rest des Ethylenoxids an das Startermolekül anpolymerisiert.

Insbesondere geeignet sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans.

Die im wesentlichen linearen Polyether-polyole besitzen Molekulargewichte von 600 bis 4800, vorzugsweise 800 bis 4000 und insbesondere 800 bis 3200. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Die hydroxylgruppenhaltigen Polytetrahydrofurane weisen zweckmäßigerweise Molekulargewichte von 800 bis 3200, insbesondere von 800 bis 2400 auf.

Geeignete Polyester-polyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z. B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-polyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäuremono- und/oder -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von ω -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten ω -Caprolactonen.

Als Polyester-polyole vorzugsweise verwendet werden Polyalkylenglykolpolyadipate mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, wie Ethandiol-polyadi-

pate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-1,4-butandiol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4butandiol-polyadipate und Polycaprolactone.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 600 bis 4000, vorzugsweise von 800 bis 3000.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c), zweckmäßigerweise mit Molekulargewichten von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen und/oder Dialkylenglykole mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Terephthalsäure-bisethylenglykol oder -butandiol-1,4 und Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z. B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzindex können die Aufbaukomponenten in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden, wobei die Härte und der Schmelzviskosität mit zunehmendem Gehalt an Kettenverlängerungsmittel (c) ansteigt, während der Schmelzindex abnimmt.

Zur Herstellung der weicheren TPU, z. B. mit einer Härte Shore A von 98 und kleiner, werden die im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen (b) und Alkandiole und/oder Dialkylenglykole (c) vorteilhafterweise in Molverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 1 : 1,5 bis 1 : 4,5 verwendet, während zur Herstellung der härteren TPU, z. B. mit einer Härte Shore D von 50 und größer, die Molverhältnisse von (b) : (c) im Bereich von 1 : 5,5 bis 1 : 15, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 12 liegen.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethyl-piperazin, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen der Mischung aus Polyhydroxylverbindungen (b) und Alkandiolen und/oder Dialkylenglykolen (c) eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten auch Hilfsmittel (e) und/oder Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Gleitmittel, Farbstoffe und Pigmente.

Sofern derartige Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe Anwendung finden, beträgt ihr Anteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der TPU im allgemeinen bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.% und insbesondere

re 0,01 bis 5 Gew.-%.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Flamm-
schutzmittel, wie z. B. Melamin, Polyhalogendiphenyl,
Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure
und ihre Derivate, Polyhalogenoligo- und -Polycarbo-
nate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen be-
sonders wirksam sind. Als Flammenschutzmittel eignen
sich auch Phosphorverbindungen, wie elementarer
Phosphor oder organische Phosphorverbindungen. Au-
ßerdem enthalten die Flammenschutzmittel in der Regel
zusätzlich einen Synergisten, z. B. Antimontrioxid.

Als Keimbildungsmittel können z. B. Talkum, Calci-
umfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid
und feinteiliges Polytetrafluorethylen in Mengen bis zu
5 Gew.-%, bezogen auf das TPU-Gewicht eingesetzt
werden.

Geeignete Oxidationsverzögerer und Wärmestabili-
satoren, die den TPU zugesetzt werden können, sind
beispielsweise sterisch gehinderte Phenole, Hydrochi-
none, sowie substituierte Verbindungen dieser Gruppen
und Mischungen davon, die vorzugsweise in Konzentra-
tionen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des
TPU, verwendet werden.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene
substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und
Benzophenone sowie sterisch gehinderte Amine, die im
allgemeinen in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht des TPU, eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel eben-
falls in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Ge-
wicht des TPU zugesetzt werden, sind Stearinsäuren,
Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide sowie die
Fettsäureester des Pentaerythrits.

Ferner können organische Farbstoffe, wie Nigrosin,
Pigmente, z. B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmium-
sulfidselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß
zugesetzt werden.

Sofern zu den anderen verwendbaren Hilfsmitteln
oder Zusatzstoffen keine näheren Angaben gemacht
wurden, können diese der Fachliteratur, beispielsweise
der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch
"High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2
(Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964), dem
Kunststoff-Handbuch, Band 7, Polyurethane 1. und 2.
Auflage (Carl Hanser Verlag, 1966 bzw. 1983) oder der
DE-OS 29 01 774 entnommen werden.

Die Hilfsmittel (e) und/oder Zusatzstoffe (f) können
hierzu beispielsweise in die Aufbaukomponenten oder
in die Reaktionsmischung zur Herstellung der TPU ein-
gebracht werden. Nach den bevorzugt angewandten
Verfahren werden die Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe
jedoch mit den TPU gemischt und anschließend ver-
schmolzen oder insbesondere direkt der Schmelze aus
TPU einverleibt.

Zur Herstellung der TPU werden die Aufbaukompo-
nenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von Katalysatoren
(d) und gegebenenfalls Hilfsmitteln (e) und/oder Zusatz-
stoffen (f) üblicherweise in solchen Mengen zur Reak-
tion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-
Gruppen der Diisocyanate zur Summe der Hydroxyl-
gruppen der Komponenten (b) und (c) 0,85 bis 1,20 : 1,
vorzugsweise 0,95 bis 1,05 : 1 und insbesondere 1,00 bis
1,025 : 1 beträgt.

Verwendbare weiche TPU, z. B. mit einer Shore Här-
te A von 98 und kleiner, enthalten üblicherweise 10 bis
60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht, Urethangruppen gebunden und
weisen einen Schmelzindex bei 190°C von 0,1 bis 100,

vorzugsweise 1 bis 80 auf. Die TPU können hergestellt
werden nach dem Extruder- oder vorzugsweise Band-
verfahren durch batchweises oder kontinuierliches Mi-
schen der Aufbaukomponenten (a) bis (d) sowie gegebe-
nenfalls (e) und/oder (f), Ausreagierenlassen der Reak-
tionsmischung im Extruder oder auf einem Trägerband
bei Temperaturen von 60 bis 250°C, vorzugsweise 70 bis
150°C und anschließendes Granulieren der erhaltenen
TPU. Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein das er-
haltene TPU vor der Weiterverarbeitung zu den erfin-
dungsgemäßen TPU-Mehrschichtenfolien bei 80 bis
120°C, vorzugsweise 100 bis 110°C über einen Zeitraum
von 1 bis 24 Stunden zu tempern.

Verwendbare harte TPU, z. B. mit einer Shore Härte
D von 50 und größer, enthalten üblicherweise 45 bis 75
Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht, Urethangruppen gebunden. Diese
TPU, die ebenfalls nach dem Extruder- oder Bandver-
fahren erhalten werden können, werden insbesondere
nach dem Bandverfahren hergestellt. Hierzu werden die
Aufbaukomponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls (e)
und/oder (f) bei Temperaturen oberhalb des Schmelz-
punktes der Aufbaukomponenten (a) bis (c) mit Hilfe
eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt. Die Reak-
tionsmischung wird auf einen Träger, vorzugsweise ein
Förderband z. B. aus Metall, aufgebracht und mit einer
Geschwindigkeit von 1 bis 20 m/Minute, vorzugsweise
von 4 bis 10 m/Minute durch eine temperierte Zone von
1 bis 20 m, vorzugsweise von 3 bis 10 m Länge geführt.
Die Reaktionstemperatur in der temperierten Zone be-
trägt 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C. In Ab-
hängigkeit vom Diisocyanatanteil in der Reaktionsmi-
schung wird die Reaktion durch Kühlen oder Heizen so
gesteuert, daß mindestens 90%, vorzugsweise minde-
stens 98% der Isocyanatgruppen der Diisocyanate um-
gesetzt werden und die Reaktionsmischung bei der ge-
wählten Reaktionstemperatur erstarrt. Aufgrund der
freien Isocyanatgruppen im erstarrten Reaktionspro-
dukt, die bezogen auf das Gesamtgewicht, im Bereich
von 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5
Gew.-% liegen, werden harte TPU mit einer sehr niedri-
gen Schmelzviskosität bzw. einem hohen Schmelzindex
erhalten.

Zu Herstellung der erfindungsgemäßen mehrschichti-
gen Polyurethanfolien finden vorzugsweise ausschließ-
lich TPU mit einer unterschiedlichen Shore-Härte Ver-
wendung. Vorteilhaft an derartigen Folien ist beispiels-
weise, daß sie sich sehr gut zum Recycling eignen und
beim Zusammenschmelzen kalteschlagzäh, gut fließfä-
hige thermoplastische Polyurethan-Elastomermzusam-
mensetzungen ergeben. Gegebenenfalls kann es jedoch
auch zweckmäßig sein, durch den Zusatz von anderen
thermoplastischen Kunststoffen die mechanischen Ei-
genschaften, vorzugsweise die Steifigkeit, der erfin-
dungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethanfolien ge-
zielt zu modifizieren und auf diese Weise einem speziel-
len Verwendungszweck anzupassen. Als thermoplasti-
sche Kunststoffe zur Bildung derartiger thermoplasti-
scher Polyurethanformmassen kommen beispielsweise
in Betracht: Acrylnitril-Butadien-styrol-Copolymere,
Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylatkautschuk modi-
fizierte Styrolcopolymere, Polyester, z. B. Polytereph-
thalate, Polycarbonate, Polyamide oder Mischungen aus
mindestens zwei der genannten Thermoplasten. Ther-
moplastische Polyurethanformmassen der genannten
Art enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht, minde-
stens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-% min-
destens eines TPU und bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise

5 bis 40 Gew.-% mindestens eines Thermoplasten, vorzugsweise mindestens eines der vorgenannten Thermoplasten.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethanfolien können nach bekannten Verfahren, wie z. B. durch Laminieren, Streichen, Extrusionsbeschichten u. a. hergestellt werden. Besonders bewährt haben sich die Beschichtungs- und insbesondere Coextrusionsverfahren, die daher vorzugsweise Anwendung finden und z. B. beschrieben werden für die Verarbeitung von ABS-, SAN-, ASA-Polymerisaten, schlagzähem und kristallklarem Polystyrol und Polyolefinen in "Kunststoffe" 66 (1976), Seiten 71ff und 68 (1978), Seiten 742ff. Die Coextrusion der TPU wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 190 bis 240°C, vorzugsweise von 200 bis 220°C durchgeführt. Die Herstellung der mehrschichtigen Polyurethanfolien bedarf vorzugsweise keiner Mitverwendung von Haftvermittlern oder Klebstoffen zur Verbindung der einzelnen TPU-Schichten.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethanfolien besitzen üblicherweise eine Gesamtdicke von 0,2 bis 2,5 mm, vorzugsweise von 0,6 bis 2,0 mm, wobei die Dicke der einzelnen Schichten 0,1 bis 2,4 mm, vorzugsweise 0,2 bis 1,8 mm beträgt.

Die Polyurethanfolien können bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 160 bis 190°C, vorzugsweise von 170 bis 185°C thermisch verformt werden. Die Verformung wird vorteilhafterweise mit Hilfe eines Tiefziehformwerkzeugs durchgeführt. Hierzu wird die Polyurethanfolie zum Aufschmelzen der kristallinen Anteile in einer genügenden Anzahl erhitzt und unter vermindertem Druck auf die Werkzeugkontur gesaugt. Nach einer kurzen Abkühlzeit kann die verformte Polyurethanfolie vom Tiefziehformwerkzeug abgetrennt und direkt oder nach einer Zwischenlagerung weiterverarbeitet, z. B. mit schaumfähigen Polyurethane bildenden Reaktionsmischungen unterschäumt, werden.

Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethanfolien finden beispielsweise Verwendung in Verkehrsmitteln, wie z. B. Flugzeugen, Schiffen und vorzugsweise Kraftfahrzeugen zum Innenauskleiden der Fahrgastzellen, zum Beschichten von Armaturentafeln, Ablagen und anderen Formkörpern. Die Produkte eignen sich ferner zur Herstellung von Deckschichten bzw. Formhäuten durch thermische Verformung.

Beispiel 1

Aus einem TPU mit einer Shore-D-Härte von 54, hergestellt durch Umsetzung von einem Mol eines Poly(butandiol-1,4-adipats) mit einem Molekulargewicht von 2000, 5,1 Molen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und 4,1 Molen Butandiol-1,4, wurde bei 208°C mit Hilfe eines Einwellenextruders durch eine Breitschlitzdüse eine Flachfolie mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert, die nach dem Abkühlen auf eine Rolle gewickelt wurde.

Diese Folie wurde anschließend beschichtet mit einer TPU-Folie mit einer Schichtdicke von 0,2 mm, die hergestellt wurde bei 201°C mittels eines Einwellenextruders mit Breitschlitzdüse aus einem TPU mit einer Shore-A-Härte von 80, erhalten durch Umsetzung von 1 Mol Polyoxytetramethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000, 3,8 Molen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,8 Molen Butandiol-1,4.

Die zweischichtige TPU-Folie durchlief direkt nach der Beschichtung einen sogenannten Walzenstuhl zur Einstellung einer äußerst engen Dickentoleranz und gleichzeitiger Dekorprägung in die Oberschicht.

Die zweischichtige TPU-Folie konnte auf üblichen technischen Vorrichtungen zu sogenannten Formhäuten verformt werden. Hierzu wurde die flach ausgelegte TPU-Folie durch IR-Strahler auf eine Temperatur von 171 bis 182°C, gemessen an der Folienoberfläche, erwärmt, wobei durch eine entsprechende Anordnung der IR-Strahler die Stellen stärkerer Verformung auf die höheren Temperaturen erhitzt wurden.

Die zweischichtige Polyurethanfolie konnte problemlos zu einer Formhaut für Armaturentafeln verformt und anschließend mit einer schaumfähigen Polyurethane bildende Reaktionsmischung unterschäumt werden. An dem gebildeten Formkörper konnten nach einem Wärmetest bei 120°C keine Schrumpferscheinungen festgestellt werden.

Beispiel 2

In einem Mehrkanalwerkzeug, bestehend aus zwei Extrudern und zwei Breitschlitzdüsen analog den Angaben in "Kunststoffe 66", (1976), Seite 71, Bild 1, wurde eine zweischichtige Folie hergestellt mit einer Gesamtdicke von 1,4 mm, deren Oberschicht eine Dicke von 0,3 mm aufwies und bestand aus einer Formmasse, die ihrerseits bestand, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus 80 Gew.-% TPU mit einer Shore-A-Härte von 80, erhalten durch Umsetzung von einem Mol Polyoxytetramethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000, 3,2 Molen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und 2,1 Molen Butandiol-1,4, und 20 Gew.-% eines im Gewichtsverhältnis 30 : 70 mit Acrylatkautschuk modifizierten Styrol-Acrylnitrilcopolymeren.

Die Unterschicht hatte eine Dicke von 1,1 mm und bestand aus einem TPU mit einer Shore-D-Härte von 54, das hergestellt wurde durch Umsetzung von einem Mol eines Poly(ethylenglykol-butandiol-1,4-adipats) mit einem Molekulargewicht von 2000, 5,2 Molen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und 4,2 Molen Butandiol-1,4.

Die hergestellte zweischichtige Polyurethanfolie wurde in einem Temperaturbereich von 170 bis 185°C zu einer Formhaut verformt, die nach einem Wärmetest bei 120°C keinerlei Schrumpferscheinungen zeigte.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Polyurethanfolie, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Schichten des Verbunds aus thermoplastischen Polyurethanen mit einer unterschiedlichen Shore-Härte bestehen.
2. Mehrschichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98 und mindestens eine Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74 bestehen.
3. Zweischichtige Polyurethanfolie, dadurch gekennzeichnet, daß die zwei Schichten des Verbunds aus thermoplastischen Polyurethanen mit einer unterschiedlichen Shore-Härte bestehen.
4. Zweischichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98 und die zweite Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74 bestehen.

5. Mehrschichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan auf Polyether-polyolbasis und mindestens eine Schicht der Folie aus einem thermoplastischen Polyurethan auf Polyester-polyolbasis bestehen. 5
6. Zweischichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ober- oder Deckerschicht aus einem thermoplastischen Polyurethan auf Polyether-polyolbasis mit einer Shore-A-Härte von 60 bis 98 und die Unterschicht aus einem thermoplastischen Polyurethan auf Polyester-polyolbasis mit einer Shore-D-Härte von 50 bis 74 bestehen. 10 15
7. Mehrschichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Folie 0,2 bis 2,5 mm beträgt und die einzelnen Schichten eine Dicke von 0,1 bis 2,4 mm aufweisen.
8. Mehrschichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Polyurethane thermoplastische Formmassen Verwendung finden, die enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht, mindestens 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans und bis zu 50 Gew.-% eines thermoplastischen Kunststoffs aus der Gruppe der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren, Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, Acrylatkautschuk modifizierten Styrolcopolymeren, Polyester, Polycarbonate, Polyamide oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Thermoplasten. 20 25 30
9. Mehrschichtige Polyurethanfolie nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt werden mittels Coextrusionsverfahren.
10. Verwendung der mehrschichtigen Polyurethanfolien nach Anspruch 1 oder 3 zur Herstellung von Deckschichten durch thermische Verformung. 35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY	(12) Offenlegungsschrift [Unexamined]	(51) Int. Cl.⁵: B 32 B 27/40 B 32 B 31/30 C 08 J 5/12 B 29 C 47/30
	(10) DE 4,022,741 A1	
[Seal] GERMAN PATENT OFFICE	(21) Reference:	P 40 22 741.3
	(22) Date filed:	July 18, 1990
	(43) Date laid open:	January 23, 1992

// C08J 5/18, C08L 75:06, 75:08, C08J 5/12 (C08L 75/04, 25:12, 51:06, 55:02, 67:02, 69:00, 77:00) C08G 18/42, 18/48, 18/66, B29C 51/08, 51/42, B29K 75:00, B29L 31:30, B60R 13/02, 7/00, B60K 37/00, B63B 29/02, B64D 11/00

(71) Applicant BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE	(72) Inventor: Zeitler, Gerhard, Dr., 6717 Hessheim, DE; Lehr, Gerhard, 6721 Schwegenheim DE; Lausberg, Dietrich, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE
--	---

(54) Multilayer polyurethane sheets and their use for producing covering layers

(57) The subject of the invention is multilayer, preferably two-layer polyurethane sheets, wherein at least two layers of the composite are comprised of thermoplastic polyurethanes with different Shore hardness values. Appropriately, at least one TPU layer has a Shore A hardness of 60 to 98 and at least one other TPU layer has a Shore D hardness of 50 to 74. The multilayer polyurethane sheets find use for producing covering layers, so-called molding skins, by thermal deformation.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Description

The subject of the invention is multilayer, preferably two-layer polyurethane sheets, which are comprised of at least two layers of thermoplastic polyurethane, which possess different Shore hardness values.

Sheets comprised of thermoplastic plastics such as, e.g., thermoplastic polyurethanes, also abbreviated as TPUs below, are known. Such plastics can be heated up, e.g., with IR rays and can be brought into a specific shape by means of a suitable mold.

Sheets of soft PVC or mixtures of soft PVC and ABS have proven to be very suitable as covering layers or so-called molding skins for dashboards of automobiles. Since sheets of these materials possess very favorable mechanical property values, methods used for shaping them, i.e., for the production of molding skins, have also attained a high technical standard.

Soft PVCs or materials containing soft PVCs, however, also show disadvantages. For example, the bleeding of the plasticizer or other readily volatile components and their deposition in motor vehicles, predominantly on the front and rear windows, the so-called fogging effect, is a disadvantage. Difficulties also arise in the disposal of these chlorine-containing plastics.

In addition, the use of decorative plastic sheets in the inside compartment of the motor vehicle is known (R. Pfriendler, *Kunststoffe* 76 (1986) 10, p. 960ff), wherein the plastic preforms are coated with sheets or the sheets or molding skins are back-foamed with foams, preferably polyurethane (PU) foam.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The mutually negative effects on the PVC sheet and PU back-foaming is a disadvantage for molded articles made of PVC sheets back-foamed with PU foams. Thus, components such as, e.g., catalysts, stabilizers, among others, diffuse from the PU foam into the decoration sheet and vice versa, the plasticizer migrates from the PVC sheet into the PU foam. Due to these migration processes, the molded articles are mechanically damaged e.g., due to contraction or embrittlement and their appearance is changed due to discoloration and formation of spots (Kunststofftechnik [Plastics Technology], VDI Publishers GmbH, Düsseldorf, 1 1987, "Kunststoffe als Problemlöser im Automobilbau" [Plastics as a cause of problems in automobile construction], pages 141ff).

The production of PU sheets by casting from liquid PU formulations or by extrusion of TPUs is also known, and is described, e.g., in the Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook] "Polyurethane" [Polyurethanes], Vol. 7, 2nd edition, page 469 (edited by Dr. G. Oertel; Carl Hanser Publishing Co., Munich, Vienna, 1983).

TPUs can be produced by suitable selection of structural components, in particular, organic diisocyanates, polyhydroxy compounds and chain-lengthening agents, and the substances that are employed are produced in a broad stiffness range. Since the products have very good mechanical properties, in particular a high elasticity and also show only a small tendency toward wear or abrasion under continuous stress, it was considered that TPUs could serve as a replacement for PVCs or materials containing PVCs.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

At the present time, the vacuum-forming method is applied almost exclusively for the production of covering layers for large surface areas such as dashboards or door panel moldings, knee cushions, columns, consoles, among other things, in automobile construction. Suitable sheetings, preferably PVC or ABS/PVC sheets are preheated by IR heaters to 170 to 180 °C and vacuum-formed in plants operating fully automatically or, in the case of difficult contours or small numbers of parts, by hand, employing epoxy resin or aluminum molds. After a short cooling time, the molded covering or molding skin is separated from the mold and kept ready for the time when it is foamed.

A sufficiently high temperature is essential for this type of deformation or shaping with heating, in order to sufficiently melt crystalline portions of the sheet material. The shaping must take place in the thermoplastic state, since otherwise, stresses would be introduced in the material. The deformation range is limited at the higher temperature end by the mechanical strength of the sheet material, whereby the sheet must also still remain manipulatable in the heated state. This leads to a temperature range specific for the deformation of individual sheet materials, which should be as broad as possible in order to assure a high processing reliability.

These requirements are fulfilled by ABS-PVC sheets. In contrast to this, sheets of TPU with the same Shore hardness as ABS sheets can be deformed only within a very narrow temperature range, so that a technical method for the thermoforming of TPU sheets has not previously been provided.

The object of the present invention consisted of producing TPU sheets according to a cost-favorable method, [sheets] which can be back-foamed without problem with the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PU foam system, without the occurrence of an interaction between covering layer or molding skin and PU foam that has previously been a disadvantage. The TPU sheet should be thermally deformable over a relatively wide temperature range, so that a high processing reliability is assured. The obtained molded articles should be temperature-stable and also appropriately have a high resistance to light.

This object could be solved surprisingly with a multilayer TPU sheet.

The subject of the invention is thus a multilayer, preferably two-layer polyurethane sheet, which is hereby characterized in that it is comprised of at least two layers of a composite made of thermoplastic polyurethanes with different Shore hardness values.

Whereas TPU sheets, which are comprised of a TPU with a Shore A hardness of 85 to 90 can be processed by thermoforming only in a temperature range of 170 to 175 °C, which is too narrow for technical plants, the multilayer polyurethane sheets according to the invention, which are produced from at least two different TPUs, are characterized by a greater processing reliability, since these can be deformed thermally within a temperature range of approximately 160 to 190 °C. Further, the stiffness of the TPU sheets according to the invention can be adapted to the requirements of use in an advantageous, simple manner by means of a suitable selection of TPUs.

The multilayer TPU sheets according to the invention, which are usually constructed of 2 to 4 layers, preferably of 2 to 3 layers and, in particular, 2 layers, advantageously possess at least one sheet layer which is made of a TPU with a Shore A hardness of 60 to 98, preferably 80 to 95 and at least one sheet layer is comprised of a TPU with a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Shore D hardness of 50 to 74, preferably 54 to 64. For example, in the case of a three-layer sheet, the two cover [outside] layers are appropriately comprised of a softer TPU and the middle layer is comprised of a harder TPU and in the case of the particularly preferred two-layer TPU sheet, the upper or decorative layer is comprised of a softer TPU with a Shore A hardness of 60 to 98 and the lower layer is comprised of a harder TPU with a Shore D hardness of 50 to 74.

In the case of the multilayer, preferably two-layer polyurethane sheets according to the invention, it has also proven advantageous if at least one layer of the sheet is comprised of a TPU based on a polyether-polyol and at least one layer of the sheet is comprised of a TPU based on a polyester-polyol. In the case of two-layer polyurethane sheets, the following have proven particularly good in technology and thus preferably find use: those in which the upper or decorative layer is comprised of a TPU based on polyether-polyol with a Shore A hardness of 60 to 98 and the lower layer is comprised of a TPU based on polyester-polyol with a Shore D hardness of 50 to 74.

The TPUs of different hardnesses, which are suitable for the production of the multilayer TPU sheets, are preferably produced by reaction of

- a) organic polyisocyanates, preferably aromatic diisocyanates and in particular 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, with
- b) substantially linear polyhydroxy compounds, for example polyether-polyols with a molecular weight of 600 to 4800, preferably polytetrahydrofuran containing hydroxyl groups with a molecular weight of 800 to 3200 or polyester-polyols with a molecular

THIS PAGE BLANK (USPTO)

weight of 600 to 4000, preferably polyalkylene glycol-polyadipates with 2 to 6 C atoms in the alkylene group and molecular weights of 800 to 3000, and

c) chain lengthening agents, preferably alkanediols and/or dialkylene glycols with 2 to 6 C atoms in the alkylene group or 4 to 12 C atoms in the dialkylene group, in particular 1,4-butanediol in the presence of

d) catalysts and optionally

e) auxiliary agents and/or

f) additives

at elevated temperatures.

The following are to be used preferably for the above-named and other suitable structural components (a) to (d) and optionally (e) and/or (f):

a) Aliphatic, cycloaliphatic and, preferably, aromatic diisocyanates are considered, for example, as organic diisocyanates (a). The following can be named, individually, as examples: aliphatic diisocyanates such as hexamethylene 1,6-diisocyanate, 2-methylpentamethylene 1,5-diisocyanate, 2-ethylbutylene 1,4-diisocyanate or mixtures of at least two of the named aliphatic diisocyanates, cycloaliphatic diisocyanates such as isophorone diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, 1-methyl-2,4- and 2,6-cyclohexane diisocyanate as well as the corresponding isomer mixtures 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-dicyclohexylmethane diisocyanate as well as the corresponding isomer mixtures and preferably aromatic diisocyanates such as 2,4-toluylene diisocyanate, mixtures of 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate, 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-diphenylmethane diisocyanate, mixtures of 2,4'- and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, urethane-modified liquid 4,4'-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and/or 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4,4'-diisocyanato-1,2-diphenylethane, mixtures of 4,4'-, 2,4- and 2,2'-diisocyanato-1,2-diphenylethane, advantageously those with a 4,4'-diisocyanato-1,2-diphenylethane content of at least 95 wt.% and 1,5-naphthalene diisocyanate. Preferably, diphenylmethane-diisocyanate isomer mixtures with a 4,4'-diphenylmethane diisocyanate content of more than 96 wt.% and, in particular, substantially pure 4,4'-diphenylmethane diisocyanate are used.

b) Polyether-polyols and, in particular, polyester-polyols are preferably suitable as higher-molecular polyhydroxy compounds (b) with molecular weights of 600 to 4800. However, other polymers containing hydroxyl groups and with ether or ester groups as bridge members, can also be considered, for example, polyacetals such as polyoxymethylene and above all, water-insoluble formals, e.g., polybutanediol formal and polyhexanediol formal, and polycarbonates, in particular those comprised of diphenyl carbonate and 1,6-hexanediol, produced by interchange of esters. The polyhydroxy compounds must be at least predominantly linear, i.e., they must be constructed difunctionally in the sense of the isocyanate reaction. The named polyhydroxy compounds can be applied as individual components or in the form of mixtures.

Suitable polyether-polyols can be produced according to known methods, for example, by anionic polymerization with alkali hydroxides, such as sodium or potassium hydroxide, or alkali alkoxides, such as sodium or potassium methylate, sodium or potassium ethylate or potassium isopropylate as catalysts and with the addition of at least one initiator molecule, which contains 2 to 3, preferably 2 bound, reactive

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hydrogen atoms, or by cationic polymerization with Lewis acids such as antimony pentachloride, borofluoride etherate, among others, or fuller's earth as catalysts made of one or more alkylene oxides with 2 to 4 carbon atoms in the alkylene group.

Suitable alkylene oxides are preferred, for example, tetrahydrofuran, 1,3-propylene oxide, 1,2- or 2,3-butylene oxide and especially preferred are ethylene oxide and 1,2-propylene oxide. The alkylene oxides can be used individually, alternating successively, or as mixtures. The following are considered, for example, as initiator molecules: water, organic dicarboxylic acids such as succinic acid, adipic acid and/or glutaric acid, alkanolamines such as, e.g. ethanolamine, N-alkyl alkanolamines, N-alkyl dialkanolamines, such as, e. g., N-methyl- and N-ethyldiethanolamine and preferably divalent alcohols, optionally containing bound ether bridges such as, e. g. ethanediol, 1,2- and 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, diethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, dipropylene glycol, 2-methyl-1,5-pentanediol and 2-ethyl-1,4-butanediol. The initiator molecules can be utilized individually or as mixtures.

Polyether-polyols of 1,2-propylene oxide and ethylene oxide, in which more than 50%, preferably 60 to 80% of the OH groups are primary hydroxyl groups and in which at least a part of the ethylene oxide is arranged as the terminal block, preferably are used. Such polyether-polyols can be obtained by first polymerizing, e.g., the 1,2-propylene oxide to the initiator molecule and then polymerizing the ethylene oxide thereon, or first copolymerizing the entire 1,2-propylene oxide in mixture with a part of the ethylene oxide and then polymerizing the remainder of the ethylene oxide or stepwise first

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polymerizing a part of the ethylene oxide, then the entire 1,2-propylene oxide and then the remainder of the ethylene oxide to the initiator molecule.

In addition, the polymerization products of tetrahydrofuran containing hydroxyl groups are particularly suitable.

The substantially linear polyether-polyols have molecular weights of 600 to 4800, preferably 800 to 4000 and, in particular, 800 to 3200. They can be employed individually as well as also in the form of mixtures with one another. The polytetrahydrofurans containing hydroxyl groups appropriately have molecular weights of 800 to 3200, in particular 800 to 2400.

Suitable polyester-polyols can be produced, for example, from dicarboxylic acids with 2 to 12 carbon atoms, preferably 4 to 6 carbon atoms, and polyhydric alcohols. The following are considered, for example, as dicarboxylic acids: aliphatic dicarboxylic acids such as succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, and sebacic acid, and aromatic dicarboxylic acids such as phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid. The dicarboxylic acids can be used individually or as mixtures, e.g., in the form of a mixture of succinic, glutaric and adipic acids. For producing polyester-polyols, it may optionally be of advantage to use, instead of the dicarboxylic acids, the corresponding dicarboxylic acid derivatives such as dicarboxylic acid monoesters and/or diesters with 1 to 4 carbon atoms in the alcohol group, dicarboxylic acid anhydrides or dicarboxylic acid chlorides. Examples of polyhydric alcohols are: glycols with 2 to 10, preferably 2 to 6 carbon atoms such as ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-decanediol, 2,2-dimethyl 1,3-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

propanediol, 1,3-propanediol and dipropylene glycol. Depending on the desired properties each time, the polyhydric alcohols can be used alone or optionally in mixtures with one another.

Suitable also are esters of carboxylic acid with the named diols, in particular, those with 4 to 6 carbon atoms such as 1,4-butanediol and/or 1,6-hexanediol, condensation products of ω -hydroxycarboxylic acids, for example ω -hydroxycaproic acid and, preferably, polymerization products of lactones, for example, optionally substituted ω -caprolactones.

The following are preferably used as polyester-polyols: polyalkylene glycol polyadipates with 2 to 6 C atoms in the alkylene group such as ethanediol-polyadipate, 1,4-butanediol-polyadipate, ethanediol-1,4-butanediol-polyadipate, 1,6-hexanediol-neopentyl glycol-polyadipate, 1,6-hexanediol-1,4-butanediol-polyadipate and polycaprolactones.

The polyesterols have molecular weights of 600 to 4000, preferably 800 to 3000.

c) The following are preferably considered as chain lengthening agents (c), appropriately with molecular weights of 60 to 400, preferably 60 to 300: alkanediols with 2 to 12 carbon atoms, preferably with 2 to 6 carbon atoms and, in particular, with 2, 4 or 6 carbon atoms and/or dialkylene glycols with 4 to 12 carbon atoms, preferably 4 to 6 carbon atoms such as, e. g., ethanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol, dipropylene glycol and, in particular, 1,4-butanediol. Also suitable, however, are diesters of terephthalic acid with glycols having 2 to 4 carbon atoms such as, e. g., terephthalic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

acid bis-ethylene glycol or 1,4-butanediol and hydroxyalkylene ether of hydroquinone such as, e. g., 1,4-di-(β -hydroxyethyl)hydroquinone.

The structural components can be varied in relatively broad molar ratios for adjusting hardness and the melt-flow index, wherein the hardness and the melt viscosity increase with increasing content of chain lengthening agents (c), while the melt-flow index decreases.

In order to produce softer TPUs, e.g., with a Shore A hardness of 98 and less, the substantially difunctional polyhydroxy compounds (b) and alkanediols and/or dialkylene glycols (c) are advantageously used in molar ratios of 1:1 to 1:5, preferably 1:1.5 to 1:4.5, while for the production of harder TPUs, e. g. with a Shore D hardness of 50 and higher, the molar ratios of (b):(c) lie in the range of 1:5.5 to 1:15, preferably 1:6 to 1:12.

d) Suitable catalysts, which in particular accelerate the reaction between the NCO groups of the diisocyanates (a) and the hydroxyl groups of the structural components (b) and (c) are the usual tertiary amines and are known in the prior art, such as, e.g., triethylamine, dimethylcyclohexylamine, N-methylmorpholine, N,N-dimethylpiperazine, diazabicyclo-[2.2.2]-octane and the like and, in particular, organometallic compounds such as titanate acid esters, iron compounds, tin compounds, e.g., tin diacetate, tin dioctoate, tin dilaurate or tin dialkyl salts of aliphatic carboxylic acids such as dibutyl tin diacetate, dibutyl tin dilaurate or similar compounds. The catalysts are usually utilized in quantities of 0.001 to 0.1 weight parts per 100 weight parts of the mixture of polyhydroxy compounds (b) and alkanediols and/or dialkylene glycols (c).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In addition to catalysts, auxiliary agents (e) and/or additives (f) can also be incorporated in the structural components. The following will be named by way of example: flame retardants, nucleation agents, inhibitors, stabilizers against hydrolysis, light, heat, or discoloration, slip agents, dyes and pigments.

Insofar as such auxiliary agents and/or additives find application, their proportion generally amounts to up to 20 wt.%, preferably up to 10 wt.%, and, in particular, 0.01 to 5 wt.%, based on the total weight of the TPU.

The following can be named, individually, as examples: flame retardants such as, e.g., melamine, polyhalodiphenyl, polyhalodiphenyl ether, polyhalophthalic acid and its derivatives, polyhalo-oligo- and polycarbonates, whereby the corresponding bromine compounds are particularly effective. The following are also suitable as flame retardants: phosphorus compounds, including elemental phosphorus or organic phosphorus compounds. In addition, the flame retardants usually additionally contain a synergist, e.g., antimony trioxide.

The following can be used, e.g., as nucleation agents: talcum, calcium fluoride, sodium phenyl phosphinate, aluminum oxide and fine-particulate polytetrafluoroethylene in quantities of up to 5 wt.%, based on the TPU weight.

Suitable oxidation retarders and heat stabilizers, which can be added to TPUs, are, for example, sterically hindered phenols, hydroquinones, as well as substituted compounds of these groups and mixtures thereof, which are preferably used in concentrations of up to 1 wt.%, based on the weight of the TPU.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Examples of UV stabilizers are various substituted resorcinols, salicylates, benzotriazoles and benzophenones as well as sterically hindered amines, which are generally utilized in quantities of up to 2.0 wt.%, based on the weight of the TPU.

Slip agents and demolding agents, which are usually added in quantities of up to 1 wt.%, based on the weight of the TPU, are stearic acids, stearyl alcohols, stearic acid esters and amides, as well as the fatty acid esters of pentaerythritol.

In addition, organic dyes such as nigrosine, pigments, e.g., titanium dioxide, cadmium sulfide, cadmium sulfide selenide, phthalocyanins, ultramarine blue or carbon black can be added.

As far as the other auxiliary agents or adjuvants that can be used are concerned, detailed data will not be provided herein, since this information can be derived from the professional literature, for example, the monograph of J.H. Saunders and K.C. Frisch, "High Polymers", Vol. XVI, Polyurethane, Parts 1 and 2 (published by Interscience Publishers 1962 and 1964), the Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], Vol. 7, Polyurethane [Polyurethanes], 1st and 2nd editions (Carl Hanser Publishing Co., 1966 and 1983) or DE-OS [unexamined patent application] 2,901,774.

The auxiliary agents (e) and/or additives (f) may be introduced for this purpose, for example, in the structural components or in the reaction mixture for the production of the TPU. According to the method that is preferably employed, the auxiliary agents and/or additives, however, are mixed with the TPU and then melted or, in particular, incorporated directly in the melt of the TPU.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

For the production of TPUs, the structural components (a), (b) and (c) are brought to reaction in the presence of catalysts (d), and, optionally, auxiliary agents (e) and/or additives (f) usually in such quantities that the equivalence ratio of NCO groups of the diisocyanates to the sum of hydroxyl groups of components (b) and (c) amounts to 0.85 to 1.20:1, preferably 0.95 to 1.05:1 and, in particular, 1.00 to 1.025:1.

Soft TPUs that can be used, e.g. with a Shore A hardness of 98 and less, usually contain 10 to 60 wt.%, preferably 15 to 40 wt.%, bound urethane groups based on the total weight, and have a melt-flow index at 190 °C of 0.1 to 100, preferably 1 to 80. The TPUs can be produced according to the extruder process or preferably the belt process by batchwise or continuous mixing of structural components (a) to (d) as well as optionally (e) and/or (f), allowing the reaction mixture to react in the extruder or on a conveyor belt at temperatures of 60 to 250 °C, preferably 70 to 150 °C and subsequent granulation of the TPU obtained. Optionally, prior to the further processing to TPU multilayer sheets according to the invention, it may be appropriate to temper the TPU obtained at 80 to 120 °C, preferably 100 to 110 °C over a time period of 1 to 24 hours.

Hard TPUs that can be used, e.g., with a Shore D hardness of 50 and higher, usually contain 45 to 75 wt.%, preferably 50 to 75 wt.%, bound urethane groups based on the total weight. These TPUs, which can also be obtained according to the extruder or belt process, are produced, in particular, according to the belt process. In this case, the structural components (a) to (d) and optionally (e) and/or (f) are continuously mixed by means of a mixing head at temperatures above the melting point of structural components (a) to (c). The reaction mixture is introduced onto a carrier, preferably a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

conveyor belt, e.g., made of metal and guided through a temperature-controlled zone of 1 to 20 m, preferably 3 to 10 m in length at a speed of 1 to 20 m/minute, preferably 4 to 10 m/minute. The reaction temperature in the temperature-controlled zone amounts to 60 to 200 °C, preferably 100 to 180 °C. The reaction is controlled by cooling or heating as a function of the proportion of diisocyanate in the reaction mixture, in such a way that at least 90%, preferably at least 98% of the isocyanate groups of the diisocyanates are converted and the reaction mixture solidifies at the selected reaction temperature.

Based on the free isocyanate groups in the solidified reaction product, which are present in the range of 0.05 to 1 wt.%, preferably 0.1 to 0.5 wt.%, based on the total weight, hard TPUs with a very low melt viscosity and a high melt-flow index are obtained.

For the production of the multilayer polyurethane sheets according to the invention, TPUs with different Shore hardnesses preferably exclusively find use. For example, it is an advantage with such sheets that they are very well suitable for recycling and when melted together, thermoplastic polyurethane elastomer compositions are obtained with good cold impact strength and flow behavior. Optionally, however, it may also be appropriate to modify in a targeted manner the mechanical properties, preferably the stiffness, of the multilayer polyurethane sheets according to the invention, by the addition of other thermoplastic plastics and in this way to adapt to a special objective of use. The following are taken into consideration, for example, as thermoplastic plastics for the formation of such thermoplastic polyurethane molding compounds: acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers, styrene copolymers modified with acrylate rubber, polyesters, e. g. polyterephthalates, polycarbonates,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polyamides or mixtures of at least two of the named thermoplastics. Thermoplastic polyurethane molding compounds of the named type contain at least 50 wt.%, preferably 60 to 95 wt.% of at least one TPU und up to 50 wt.%, preferably 5 to 40 wt.% of at least one thermoplastic, preferably at least one of the above-named thermoplastics, based on the total weight.

The multilayer polyurethane sheets according to the invention can be produced according to known methods such as, e.g., by laminating, spreading on, extrusion coating, among others. The coating process and, in particular, the coextrusion process have proven particularly good and therefore, these preferably find application, and e. g., are described for the processing of ABS, SAN, ASA polymers, crystal-clear polystyrene of high impact strength and polyolefins in "Kunststoffe" [Plastics] 66 (1976), pages 71ff and 68 (1978), pages 742ff. The coextrusion of TPUs is appropriately conducted at a temperature of 190 to 240 °C, preferably 200 to 220 °C. The production of multilayer polyurethane sheets should preferably not require the additional use of bonding agents or adhesives for joining the individual TPU layers.

The multilayer polyurethane sheets according to the invention usually possess a total thickness of 0.2 to 2.5 mm, preferably 0.6 to 2.0 mm, whereby the thickness of the individual layers amounts to 0.1 to 2.4 mm, preferably 0.2 to 1.8 mm.

The polyurethane sheets can be thermally deformed at a temperature in the range of approximately 160 to 190 °C, preferably from 170 to 185 °C. The deformation is advantageously conducted by means of a deep-drawing mold. Here, the polyurethane sheet is heated to melt the crystalline components in a sufficient number and aspirated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

under reduced pressure on the mold contour. After a short cooling time, the deformed polyurethane sheet can be separated from the deep-drawing mold and directly further processed or can be further processed after an intermediate storage, e.g., back-foamed with reaction mixtures forming polyurethane foams.

The multilayer polyurethane sheets according to the invention find use, for example, in transport systems, such as, e.g., airplanes, ships, and preferably motor vehicles for inside panels for passenger compartments, for coating dashboards, glove compartments, and other molded articles. In addition, the products are suitable for the production of covering layers or molding skins by thermal deformation.

Example 1

A flat sheet with a thickness of 0.8 mm was extruded from a TPU with a Shore D hardness of 54, which had been produced by reaction of one mole of a poly(1,4-butanediol-adipate) with a molecular weight of 2000, 5.1 moles of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 4.1 moles of 1,4-butanediol, at 208 °C by means of a mono-axial extruder through a sheet die, and this sheet was rolled up on a roll after cooling.

This sheet was then coated with a TPU sheet with a layer thickness of 0.2 mm, which was produced at 201 °C by means of a mono-axial extruder with a sheet die, from a TPU with a Shore A hardness of 80, which had been obtained by reaction of 1 mole of polyoxytetramethylene glycol with a molecular weight of 1000, 3.8 moles of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 2.8 moles of 1,4-butanediol.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Directly after coating, the two-layer TPU sheet was passed through a so-called rolling mill in order to adjust an extremely narrow thickness tolerance and simultaneous imprinting of the decoration in the upper layer.

The two-layer TPU sheet could be deformed on the usual technical devices into so-called molding skins. Here, the flatly designed TPU sheet was heated by an IR heater to a temperature of 171 to 182 °C, measured on the sheet surface, whereby the places of greater deformation were heated to higher temperatures by a suitable arrangement of the IR heater.

The two-layer polyurethane sheet could be deformed without problem into a molding skin for dashboards and then back-foamed with a reaction mixture forming polyurethane foam. Shrinkage phenomena could not be established for the formed molded article after a heating test at 120 °C.

Example 2

In a multichannel mold comprised of two extruders and two sheet dies, analogous to the information given in "Kunststoffe [Plastics] 66", (1976), page 71, Fig. 1, a two-layer sheet was produced with a total thickness of 1.4 mm, the upper layer of which had a thickness of 0.3 mm and was comprised of a molding compound, which in turn, based on the total weight, was comprised of 80 wt.% of a TPU with a Shore A hardness of 80, which was obtained by reaction of one mole of polyoxytetramethylene glycol with a molecular weight of 1000, 3.2 moles of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 2.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

moles of 1,4-butanediol, and 20 wt.% of a styrene-acrylonitrile copolymer in the weight ratio of 30:70 and modified with acrylate rubber.

The lower layer had a thickness of 1.1 mm and was comprised of a TPU with a Shore D hardness of 54, which was produced by reaction of one mole of a poly(ethylene glycol-1,4-butanediol-adipate) with a molecular weight of 2000, 5.2 moles of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 4.2 moles of 1,4-butanediol.

The two-layer polyurethane sheet that was produced was deformed in a temperature range of 170 to 185 °C to form a molding skin, which displayed no shrinkage phenomena after a heating test at 120 °C.

Patent claims

1. Multilayer polyurethane sheets, **hereby characterized in that** at least two layers of the composite are comprised of thermoplastic polyurethanes with different Shore hardnesses.
2. Multilayer polyurethane sheets according to claim 1, further characterized in that at least one layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane with a Shore A hardness of 60 to 98 and at least one layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane with a Shore D hardness of 50 to 74.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Two-layer polyurethane sheets, hereby characterized in that the two layers of the composite are comprised of thermoplastic polyurethanes with different Shore hardnesses.
4. Two-layer polyurethane sheets according to claim 3, further characterized in that one layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane with a Shore A hardness of 60 to 98 and the second layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane with a Shore D hardness of 50 to 74.
5. Multilayer polyurethane sheets according to claim 1 or 3, further characterized in that at least one layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane based on polyether-polyol and at least one layer of the sheet is comprised of a thermoplastic polyurethane based on polyester-polyol.
6. Two-layer polyurethane sheets according to claim 3, further characterized in that the upper or decorative layer is comprised of a thermoplastic polyurethane based on polyether-polyol with a Shore A hardness of 60 to 98 and the lower layer is comprised of a thermoplastic polyurethane based on polyester-polyol with a Shore D hardness of 50 to 74.
7. Multilayer polyurethane sheets according to claim 1 or 3, further characterized in that the thickness of the sheet amounts to 0.2 to 2.5 mm and the individual layers have a thickness of 0.1 to 2.4 mm.
8. Multilayer polyurethane sheets according to claim 1 or 3, further characterized in that instead of the polyurethanes, thermoplastic molding compounds find use, which contain,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

based on the total weight, at least 50 wt.% of a thermoplastic polyurethane and up to 50 wt.% of a thermoplastic plastic from the group of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers, styrene copolymers modified with acrylate rubber, polyesters, polycarbonates, polyamides or mixtures of at least two of the named thermoplastics.

9. Multilayer polyurethane sheets according to claim 1 or 3, further characterized in that they are produced by means of the coextrusion process.

10. Use of the multilayer polyurethane sheets according to claim 1 or 3 for the production of covering layers by thermal deformation.

THIS PAGE BLANK (USPTO)